

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 44 38 366 A 1

⑯ Int. Cl. 5:  
C 07 C 233/03  
C 07 C 233/11  
C 07 C 231/12

DE 44 38 366 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 44 38 366.5  
⑯ Anmeldetag: 27. 10. 94  
⑯ Offenlegungstag: 2. 5. 96

⑯ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:  
Heider, Marc, Dr., 87433 Neustadt, DE; Rühl,  
Thomas, Dr., 87227 Frankenthal, DE; Henkelmann,  
Jochen, Dr., 68165 Mannheim, DE

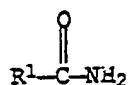
⑯ Verfahren zur Herstellung von N-Alkenylcarbonsäureamiden

⑯ Herstellung von N-Alkenylcarbonsäureamiden der allgemeinen Formel I



I

in der die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Reste stehen, die gegebenenfalls inerte Substituenten tragen, indem man ein Amid der allgemeinen Formel II



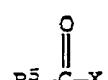
II

in der der Rest R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung hat, und eine Carbonylverbindung der allgemeinen Formel III



III

in der die Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>4</sup> die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base umsetzt, wobei man a) die Reaktion entweder in Gegenwart eines Carbonsäurederivats der allgemeinen Formel IV vornimmt,



IV

in der der Rest R<sup>5</sup> für Wasserstoff, eine Alkyl- oder Arylgruppe steht, und X ein Halogen-, Alkoxy- oder Carboxyalkylrest ist,  
b) oder in Gegenwart eines Carbonsäurederivats der Formel IV fortsetzt,  
und das Amid der Formel I isoliert.

DE 44 38 366 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen  
BUNDESDRUCKEREI 03. 96 602 018/240

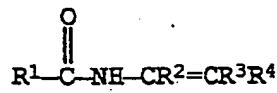
BEST AVAILABLE COPY

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von N-Alkenylcarbonsäureamiden der allgemeinen Formel I

5

10



I

15

in der die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Reste stehen, die gegebenenfalls inerte Substituenten tragen.

15

Die Verfahrensprodukte der Formel I sind gesuchte Zwischenprodukte. N-Alkenylcarbonsäureamide können in bekannter Weise polymerisiert werden und anschließend durch Hydrolyse in die entsprechenden Polyvinylamine überführt werden.

20

Diese Polymere, insbesondere Polyvinylformamin, dienen beispielsweise zur Herstellung von Farbstoffen, pharmazeutischen Produkten, Flockungsmitteln und Viskositäts-Stellmitteln in der Papierindustrie (Linhard et al. Das Papier 46/10A (1992), S. V 38-45).

25

N-Vinylformamid kann durch pyrolytische Spaltung bei ca. 300 bis 400°C aus Ethylenformamid hergestellt werden. Ethylenformamid kann beispielsweise unter Quecksilberkatalyse in saurer Lösung aus Formamid und Vinylacetat (DE-A 40 36 097) oder aus Formamid und Acetaldehyd in Gegenwart saurer Katalysatoren hergestellt werden (US-A 4 490 557).

25

Andere Herstellungswege verlaufen über Zwischenprodukte wie N-Acetylvinylformamid (G. Parris, App. Catal., 78 (1991) 65), N-Alkoxyethylformamid (DE-A 36 22 013, DE-A 35 20 829, US-A 4 670 531), N-Hydroxyethylformamid (DE-A 35 00 773) und N-Cyanoethylformamid (DE-A 34 43 463). Diese Verbindungen eliminieren bei relativ hohen Temperaturen von ca. 300 bis 400°C Essigsäure, Alkohole, Wasser bzw. Cyanwasserstoff.

30

Die genannten Herstellungsverfahren sind zweistufig und erfordern einen thermischen Eliminierungsschritt. Sie sind somit technisch relativ aufwendig und führen aufgrund von Verlusten an Wertprodukt bei den erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen nur zu unbefriedigenden Gesamtausbeuten. Diese Herstellmethode ist weiterhin auf verdampfbare Zwischenverbindungen beschränkt, so daß schwerflüchtige Verfahrensprodukte nicht herstellbar sind.

35

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, das die genannten Nachteile bekannter Verfahren vermeidet.

35

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von N-Alkenylcarbonsäureamiden der Formel I gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Amid der allgemeinen Formel II

40



II

45



III

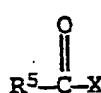
50

in der die Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>4</sup> die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base umgesetzt, wobei man

55

a) die Reaktion entweder in Gegenwart eines Carbonsäurederivats der allgemeinen Formel IV

55



IV

60

in der der Rest R<sup>5</sup> für Wasserstoff, eine Alkyl- oder Arylgruppe steht, und X ein Halogen-, Alkoxy- oder Carboxylalkylrest ist, vornimmt,

b) oder in Gegenwart eines Carbonsäurederivats der Formel IV fortsetzt;

65

und das Amid der Formel I isoliert.

Erfindungsgemäß wird ein Amid der Formel II umgesetzt. Der Rest R<sup>1</sup> kann für Wasserstoff stehen, was bevorzugt ist, weiterhin aber auch für aliphatische Reste, wie Alkylgruppen, beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, oder Alkenylgruppen, beispielsweise C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl. Weiterhin kann R<sup>1</sup> für cycloaliphatische Reste wie C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder für aromatische Reste wie C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl stehen. Alle Gruppen, insbesondere aber die aromatischen

Gruppen, können unter den Reaktionsbedingungen inerte Substituenten wie Halogen, Nitro, Alkoxy und Alkyl tragen. Beispielhaft seien als Verbindungen der Formel II Formamid, Acetamid, Propionsäureamid, Crotonsäureamid, Acrylamid und Benzamid genannt.

Ein Amid der Formel II wird mit einer Carbonylverbindung der Formel III umgesetzt. Die Reste R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> können für die Gruppen stehen, wie sie für den Rest R<sup>1</sup> oben diskutiert wurden.

Beispielhaft seien Acetaldehyd, Propionaldehyd, Benzaldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd, Aceton, Diethylketon, 1-Butanon, Acetophenon und Methylvinylketon genannt, von denen Acetaldehyd und Aceton bevorzugt sind.

Die Menge an Carbonylverbindung im Verhältnis zum eingesetzten Amid kann in weiten Grenzen variieren. In der Regel werden 0,5 bis 10 Äquivalente, bevorzugt 0,8 bis 1,2 Äquivalente Carbonylverbindung pro Äquivalent Amid umgesetzt.

Die Ausgangsverbindungen der Formeln II und III werden in Gegenwart einer Base, bevorzugt eine Brönsted-Base, umgesetzt. Dazu kommen sowohl anorganische wie organische Basen in Betracht. Dabei handelt es sich im einzelnen um Carbonate und Hydrogencarbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat, quartäre Ammoniumcarbonate wie Tetramethylammoniumcarbonat, Amide wie Alkalimetallamide, beispielsweise Natriumamid und Kaliumamid, Hydroxide wie Alkalimetallhydroxide, beispielsweise Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarboxylate wie Natriumacetat, Alkoholate wie Alkalimetallalkoholate, beispielsweise Natriummethanolat, Natriummethanolat, Kaliummethanolat und Kalium-tert.-butanolat. Kaliumhydroxid kann auch zusammen mit Kronenethern wie 18-Krone-6 verwendet werden.

Als Basen kommen weiterhin Amine wie Ammoniak sowie primäre, sekundäre und tertiäre Amine in Betracht, von denen die tertiären bevorzugt sind. Die Amine können aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Reste tragen, beispielsweise Trialkylamine wie Trioctylamin, Ethyldiisopropylamin, Diethylisopropylamin, Dimethylcyclohexylamin, Triethylamin, außerdem cyclische Amine wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, aliphatische und aromatische Reste tragende Amine wie 1,8-Bis(dimethylamino)-naphthalin und 4-Dimethylaminopyridin und heterocyclische Amine wie N-Alkylimidazole und N-Arylimidazole, z. B. N-Methylimidazol und N-Butylimidazol. Weiterhin kommen Amide wie Dialkylcarbonsäureamide, z. B. Dibutylformamid, in Betracht.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich auch in Gegenwart von basischen Ionenaustauschern, die in der Regel aus sulfonierten Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisaten bestehen wie Amberlite®, Lewatit® und Puralit®, und in Gegenwart von basischen Zeolithen wie Hydrotalcit durchführen.

Weiterhin werden die Ausgangsverbindungen der Formeln II und III mit einem Carbonsäurederivat der Formel IV umgesetzt. Diese tragen einen Rest R<sup>5</sup>, der außer für Wasserstoff für eine Alkylgruppe, vorzugsweise C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkyl, oder eine Arylgruppe wie C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>-Aryl, beispielsweise Phenyl, steht. Die Variable x bedeutet Halogen wie Chlor oder Brom, Carboxyalkyl, bevorzugt Carboxy-C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl, oder bevorzugt einen Alkoxyrest, insbesondere C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkoxy wie Ethoxy. Die Verwendung von Estern als Carbonsäurederivat der Formel IV ist gegenüber der Verwendung von Carbonsäurehalogeniden oder Carbonsäureanhydrienen bevorzugt, da dabei als Nebenprodukt keine Säuren anfallen, die die eingesetzte Base neutralisieren können.

Es kommen Verbindungen wie Methylformiat, Ethylformiat, Methylacetat, Ethylacetat, Methylpropionat und Ethylpropionat neben Acetanhydrid, Propionsäureanhydrid und Acetylchlorid in Betracht.

Die Menge der eingesetzten Carbonsäurederivate der Formel IV beträgt im allgemeinen 0,5 bis 10 Äquivalente, bevorzugt 0,8 bis 1,2 Äquivalente pro Äquivalent Amid der Formel II.

Die Menge an Base liegt in der Regel bei 0,1 bis 5 Äquivalenten pro Äquivalent Amid der Formel II. Werden Carbonsäureester der Formel IV verwendet, sind 0,5 bis 1,5 Äquivalente Base bevorzugt, im Falle der Carbonsäurehalogenide und -anhydride dagegen 1,5 bis 2,5 Äquivalente Base.

Obwohl die Umsetzung bevorzugt ohne Lösungsmittel ausgeführt wird, kann jedoch ein Lösungsmittel zugesetzt werden, z. B. aprotische Lösungsmittel wie Ether, z. B. Tetrahydrofuran, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol und Xylool, weiterhin Acetonitril, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Sulfolan und Dimethylsulfoxid. Die Menge liegt im allgemeinen bei 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtansatz.

Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen bei 0 bis 150°C, bevorzugt bei 20 bis 100°C und besonders bevorzugt bei 30 bis 80°C. In der Regel kann das Verfahren bei Normaldruck ausgeübt werden. Werden jedoch leichtflüchtige Ausgangsverbindungen eingesetzt, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Umsetzung unter dem jeweiligen Eigendruck der Reaktionsmischung vorzunehmen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgeführt werden. Als Reaktoren kommen neben Rührkesseln beispielsweise Rohrreaktoren in Betracht.

Nach der bevorzugten Variante a) wird die Umsetzung als Eintopfreaktion ausgeführt. Die Ausgangsverbindungen der Formeln II, III und IV sowie die Base werden vermischt und auf die Reaktionstemperatur gebracht. Die Reihenfolge des Zusammengenbens der Ausgangsverbindungen ist an sich unkritisch. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, Base und Amid der Formel II vorzulegen und mit einem Gemisch aus der Carbonylverbindung der Formel III und des Carbonsäurederivats der Formel IV oder den Einzelkomponenten zu versetzen.

Nach der Verfahrensvariante b) werden zunächst das Amid der Formel I und die Carbonylverbindung der Formel IV unter den Reaktionsbedingungen umgesetzt (die Reaktionskontrolle kann gaschromatographisch erfolgen) und anschließend mit dem Carbonsäurederivat der Formel IV weiter umgesetzt.

Die Gesamtreaktion ist in der Regel nach 1 bis 12 h beendet.

Das so erhaltene Reaktionsgemisch kann in an sich bekannter Weise aufgearbeitet werden. Im allgemeinen wird das Produkt destillativ abgetrennt. Der Destillationssumpf kann zur Freisetzung der organischen Basen aus den bei der Reaktion anfallenden Salzen mit starken Basen wie Natronlauge versetzt werden. Die freigesetzten Basen können anschließend extraktiv oder destillativ isoliert werden. Werden in der erfindungsgemäßen Umsetzung

zung leichtflüchtige salzartige Verbindungen wie Formate tertärer Ammoniumverbindungen gebildet, können diese auch destillativ aufgearbeitet und in die entsprechenden Amine überführt werden. Die jeweils abgetrennten Basen können in die Reaktion zurückgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die verfahrenstechnisch einfache Herstellung von N-Alkenylcarbonsäureamiden aus leicht zugänglichen Vorprodukten. Die Reaktion läuft bei milden Reaktionstemperaturen ab und führt zu einer hohen Ausbeute an den Verfahrensprodukten. Das Verfahren erlaubt die Herstellung einer Vielzahl verschiedener substituierter N-Alkenylcarbonsäureamide.

#### Beispiele

10

##### Beispiel 1

Zu einer Mischung aus 22,5 g (0,5 mol) Formamid und 50,5 g Triethylamin wurde bei Raumtemperatur eine Mischung aus 30 g (0,5 mol) Methylformiat und 22 g (0,5 mol) Acetaldehyd innerhalb von 20 Minuten zugetropft. Anschließend erwärmt man 3,5 h auf 40°C. Durch Destillation erhielt man 27 g (76% d.Th.) Vinylformamid neben 1,3 g Formamid. Überschüssiges Triethylamin wurde zurückgewonnen.

##### Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 wurde eine Mischung aus 22,5 g (0,5 mol) Formamid und 50,5 g Triethylamin zunächst bei 10°C mit 22 g (0,5 mol) Acetaldehyd und anschließend bei Raumtemperatur mit 30 g (0,5 mol) Methylformiat umgesetzt. Man erhielt 25,8 g (72,7% d.Th.) Vinylformamid.

##### Beispiel 3

Analog zu Beispiel 1 wurden 22,5 g (0,5 mol) Formamid, 30 g (0,5 mol) Methylformiat und 22 g (0,5 mol) Acetaldehyd in Gegenwart von 53 g (0,5 mol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei 35°C umgesetzt. Ausbeute: 69%.

##### Beispiel 4

Analog zu Beispiel 1 erhielt man aus 22,5 g (0,5 mol) Formamid, 50,5 g Triethylamin, 30 g (0,5 mol) Methylformiat und 29 g (0,5 mol) Propanal 76% N-Propenylformamid.

##### Beispiel 5

Analog zu Beispiel 1 wurden aus 119 g (1 mol) Benzamid, 110 g (1,09 mol) Triethylamin, 95 g (1,09 mol) Methylformiat und 44 g (1 mol) Acetaldehyd 126 g (87% d.Th.) N-Vinylbenzamid erhalten.

##### Beispiel 6

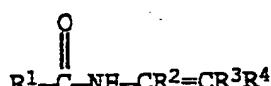
Analog zu Beispiel 1 wurden 59 g (1 mol) Acetamid, 110 g (1,09 mol) Triethylamin, 44 g Acetaldehyd und 94 g (1,09 mol) Vinylacetat bei 50°C umgesetzt. Ausbeute: 76,6 g (90% d.Th.).

#### Patentansprüche

45

##### 1. Verfahren zur Herstellung von N-Alkenylcarbonsäureamiden der allgemeinen Formel I

50



55

in der die Reste  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Reste stehen, die gegebenenfalls inerte Substituenten tragen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Amid der allgemeinen Formel II

60



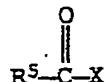
65



in der der Rest  $\text{R}^1$  die oben angegebene Bedeutung hat, und eine Carbonylverbindung der allgemeinen Formel III

in der die Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>4</sup> die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base umsetzt, wobei man

a) die Reaktion entweder in Gegenwart eines Carbonsäurederivats der allgemeinen Formel IV vornimmt,



IV

in der der Rest R<sup>5</sup> für Wasserstoff, eine Alkyl- oder Arylgruppe steht, und X ein Halogen-, Alkoxy- oder Carboxyalkylrest ist,

b) oder in Gegenwart eines Carbonsäurederivats der Formel IV fortsetzt,

und das Amid der Formel I isoliert

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>4</sup> für Wasserstoff stehen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonsäurederivat der Formel IV ein Alkylformiat verwendet wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man N-Vinylformamid herstellt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Base tertiäre Amine einsetzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei 30 bis 80°C vornimmt.

BEST AVAILABLE COPY

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY